

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-043687

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
G08F 2/50
G08F299/00
G03F 7/00
G03F 7/027

(21)Application number : 2001-227623

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 27.07.2001

(72)Inventor : FURUKAWA AKIRA

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative photosensitive composition excellent in resolution, sensitivity, adhesion property with a substrate, secular stability of the sensitivity as a photoreceptor, developing property and its stability with time, and to provide a photosensitive lithographic printing plate using the above composition.

SOLUTION: (1) The photosensitive composition contains a polymer having a styrene type double bond in the side chain and an azide compound. (2) The photosensitive composition contains a polymer having vinylpyridinium group in the side chain and a water-soluble azide compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-43687

(P2003-43687A)

(43)公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | FI | テーム(参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| G 0 3 F 7/038 | 5 0 1 | G 0 3 F 7/038 | 5 0 1 2 H 0 2 5 |
| C 0 8 F 2/50 | | C 0 8 F 2/50 | 2 H 0 9 6 |
| 299/00 | | 299/00 | 4 J 0 1 1 |
| G 0 3 F 7/00 | 5 0 3 | G 0 3 F 7/00 | 5 0 3 4 J 0 2 7 |
| 7/027 | | 7/027 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全17頁) | | | |

(21)出願番号 特願2001-227623(P2001-227623)

(22)出願日 平成13年7月27日(2001.7.27)

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 古川 彰

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AB03 AC01 AD01 BA07
BC12 BC42 BC81 BC87 CA00
FA17

2H096 AA06 BA05 BA06 EA02 GA08

4J011 QB01 SA80 VA01 WA01

4J027 AA08 CB10 CD10

(54)【発明の名称】 感光性組成物および感光性平版印刷版材料

(57)【要約】

【課題】解像度、感度、基体への密着性、感光体としての感度の経時安定性、現像性およびその経時安定性に優れたネガ型の感光性組成物を与えることおよびこれを利用した感光性平版印刷版を与えることを課題とする。

【解決手段】(1)側鎖にスチレン性二重結合を有するポリマーおよびアジド化合物を含んでなることを特徴とする感光性組成物。

(2)側鎖にビニルピリジニウム基を有するポリマーおよび水溶性アジド化合物を含んでなることを特徴とする感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 側鎖にスチレン性二重結合を有するポリマーおよびアジド化合物を含んでなることを特徴とする感光性組成物。

【請求項2】 上記請求項1に於ける該ポリマーが4級塩構造を有し、かつ水溶性アジド化合物を含んでなることを特徴とする感光性組成物。

【請求項3】 側鎖にビニルピリジニウム基を有するポリマーおよび水溶性アジド化合物を含んでなることを特徴とする感光性組成物。

【請求項4】 請求項1に於いて、更に分子内にスチレン性二重結合を2個以上有する低分子化合物を併せて含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項5】 請求項1、2または3に於いて、更に分子内にビニルピリジニウム基を2個以上有する低分子化合物を併せて含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項6】 請求項1から3に記載の該ポリマーが水溶性またはアルカリ可溶性である感光性組成物。

【請求項7】 上記何れかの請求項に記載される感光性組成物を用いることを特徴とする平版印刷版材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はネガ型の感光性組成物に関し、アジド化合物により光硬化することにより、特に水またはアルカリ性水溶液により現像が可能な感光性組成物およびそれを用いた平版印刷版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アジド化合物として特に芳香族アジド基を分子内に2個有する化合物（芳香族ビスアジド化合物）を使用して環化ゴムを光硬化させるフォトレジストが従来より良く知られている。また、同様に芳香族アジド化合物において分子内に水溶性基を導入することで水溶性アジド化合物とし、これと各種水溶性ポリマーとの組み合わせに於いて水溶性フォトレジストとして、特にCRT用ブラックマトリックス形成用として広く利用されている。

【0003】芳香族ビスアジド化合物により光硬化を行う溶剤可溶性ポリマーとしてはポリイソブレンを環化させた環化ゴムが代表的であるが、ポリクロロブレン（特公昭46-27425号公報）、油変性アルキッド樹脂（特公昭49-13444号公報）、側鎖に1,2-置換スチリル基を有するポリマー（特公昭50-20882号、同51-13043号公報）等の例を挙げることが出来る。上記のような例は有機溶剤を使用して現像を行うものであるが、アルカリ水溶液で現像が可能なポリマーとしてノボラック樹脂（渡辺等、日本印刷学会論文集、14号、p.56、1973年）、ポリビニルヒドロキシベンゾアート（特公昭50-8934号公報）、ポリヒドロキシスチレン（特開昭50-95002号公

報）等が挙げられる。

【0004】アルカリ現像可能でアジド化合物により硬化するポリマーとして、特に側鎖にエチレン性二重結合を有し、かつカルボキシル基を導入した例が例えば特開平10-115914号、特開平11-95425号公報等に記載されている。これらの公報に於いては、アクリレート基を導入したアルカリ可溶性ポリマーを使用して、前者の公報ではアジド化合物と光重合開始剤の両方を使用し、後者においてはアジド化合物と赤外吸収性化合物を併用する系が開示されている。アジド化合物と光重合開始剤を併用する場合に於いては、硬化感度は相対的に向上するものの感光体としての感度保存性に劣る問題があり、また赤外吸収性化合物を用いる場合には赤外線レーザーを利用する場合に限られるという問題があり、またポリマー側鎖にアクリレート基を導入した場合に於いて、硬化時に溶存する酸素の影響による硬化阻害が発生したり、また硬化皮膜の耐溶剤性や耐アルカリ性、耐酸性などの点で劣る場合があり、加えて感度が低いため改良が必要であった。

【0005】一方、水により現像が可能な系として、水溶性ビスアジド化合物と種々の水溶性ポリマーを組み合わせた系が用いられ、こうした水溶性ポリマーの例としては、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、水溶性ブチラル樹脂、水溶性セルロースなどの単独あるいはこれらを組み合わせた系が知られている。

【0006】アジド化合物の光分解を増感する増感剤は古くから知られており、ミヒラーケトンなどの芳香族ケトン化合物、ニトロビレン、2-ニトロフルオレンなどの芳香族ニトロ化合物、ビレン-1,6-キノン、1,2-ベンゾアントラキノンのキノン化合物、ピリリウム塩化合物、チアピリリウム塩化合物、キサンテン系色素等による増感が知られている。

【0007】上記何れの例に於いても解像度、感度、基体への密着性、感光体としての感度の経時安定性、現像性およびその経時安定性等の種々の項目において十分では無く、改良が望まれているのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、解像度、感度、基体への密着性、感光体としての感度の経時安定性、現像性およびその経時安定性に優れたネガ型の感光性組成物を与えることおよびこれを利用した感光性平版印刷版を与えることを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明が解決しようとする課題は下記の感光性組成物を用いることで基本的に達成された。

（1）側鎖にスチレン性二重結合を有するポリマーおよびアジド化合物を含んでなることを特徴とする感光性組成物。

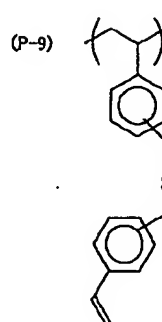
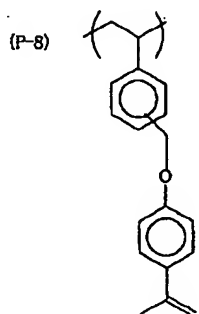
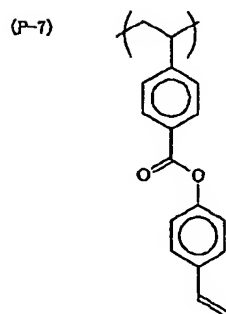
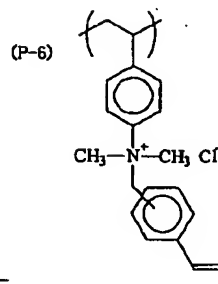
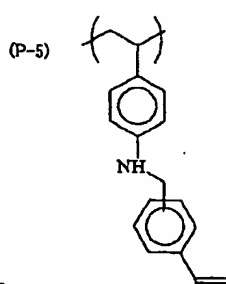
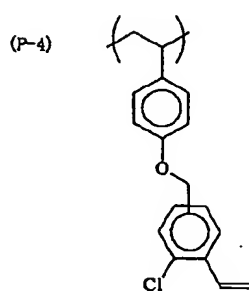
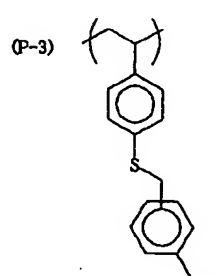
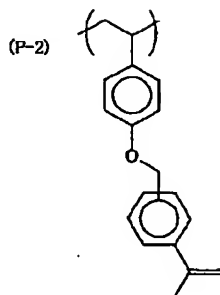
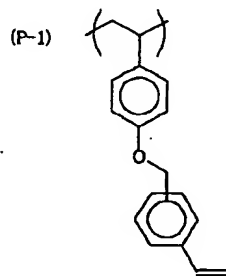
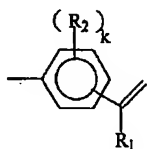
(2) 側鎖にビニルピリジニウム基を有するポリマーおよび水溶性アジド化合物を含んでなることを特徴とする感光性組成物。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる側鎖にスチレン性二重結合を有するポリマーとは、ポリマーを構成する繰り返し単位中に置換基として下記化1で示される官能基を含むものである。

【0011】

【化1】



【0015】

50 【化3】

【0012】式中、R₁は水素またはメチル基を表す。

R₂は置換可能な任意の基または原子を表す。kは0～4の整数を表す。

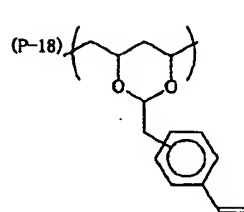
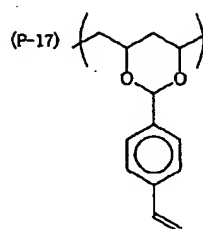
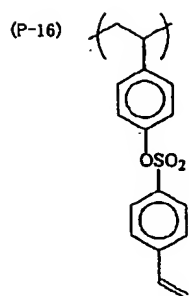
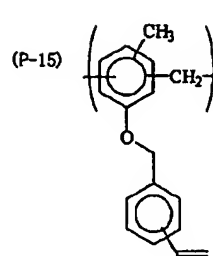
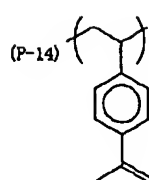
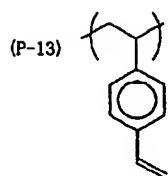
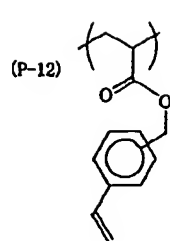
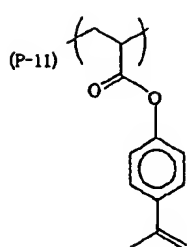
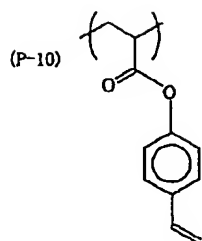
【0013】化1で示される基は任意の基または原子によりポリマー主鎖を構成する原子、基と結合しており、結合の仕方は問わない。化1で示される基を有する繰り返し単位として好ましい例を化2～4に示すが、これらの例に限定されるものではない。

【0014】

【化2】

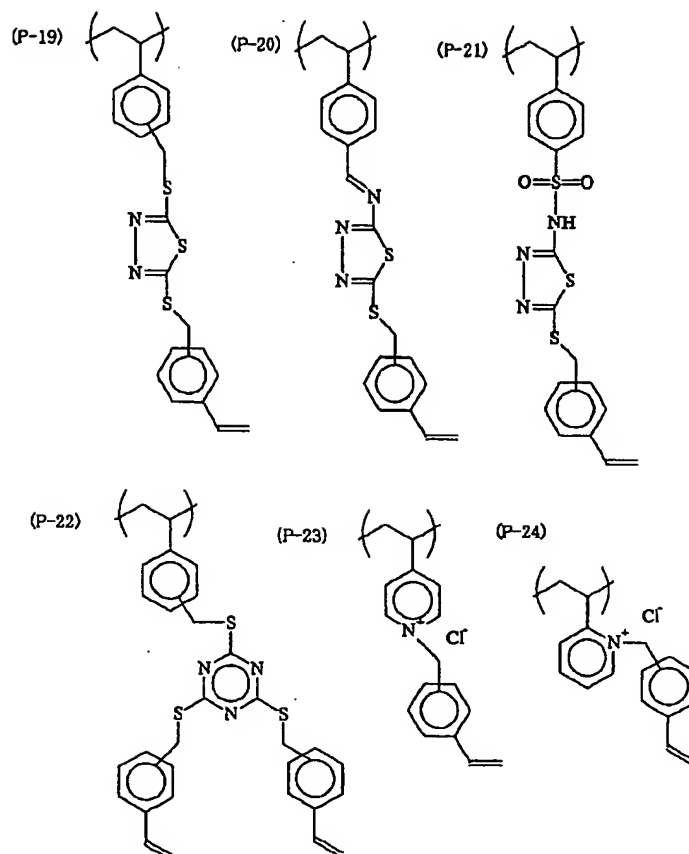
5

6



【0016】

30 【化4】

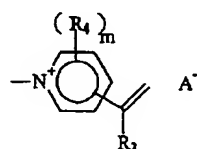


【0017】上記の例に見られるように、主鎖との連結の様式に依らず、側鎖にスチレン性二重結合（スチレンおよび α -メチルスチレン系二重結合）を有する繰り返し単位を有するポリマーを用いることが本発明の特徴の一つである。

【0018】本発明に係わるポリマーとしては上記の場合に加えて、さらに側鎖にビニルピリジニウム基を有するポリマーを同様に用いることによっても本発明に係わる課題を達成することが出来る。ここで言うポリマーは、ポリマーを構成する繰り返し単位中に置換基として下記化5で示される官能基を含むものである。

【0019】

【化5】



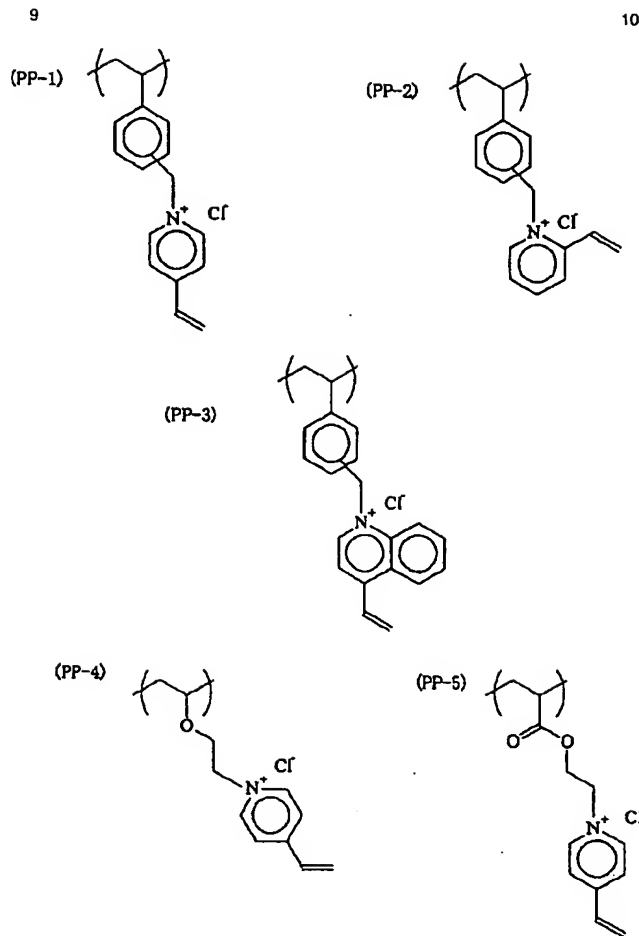
【0020】式中、 R_3 は水素またはメチル基を表す。

R_4 は置換可能な任意の基または原子を表す。 m は0～4の整数を表す。 A^- はアニオンを表す。また、ピリジニウム環は置換基としてベンゼン環を縮合したベンゾピリジニウムの形をとっても良く、この場合に於いてはキノリウム基およびイソキノリウム基を含む。

【0021】化5で示される基は任意の基または原子によりポリマー主鎖を構成する原子、基と結合しており、結合の仕方は問わない。化5で示される基を有する繰り返し単位として好ましい例を化6に示すが、これらの例に限定されるものではない。

【0022】

【化6】



【0023】上記化1または化5で示されるような官能基を側鎖に有するポリマーは、これらの官能基が結合した繰返し単位のみからなるホモポリマーであっても良いが、これら以外の繰返し単位として任意の繰返し単位を併せて含む共重合体ポリマーであっても良い。この場合、他の繰返し単位を与えるための共重合モノマーとしては、例えば該ポリマーにアルカリ水溶液に対する可溶性を付与する目的等で、カルボキシル基含有モノマーを選択することが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-カルボキシエチルエステル、メタクリル酸2-カルボキシエチルエステル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン等のような例が挙げられる。

【0024】カルボキシル基を有するモノマー以外にも共重合体中に他のモノマー成分を導入して（多元）共重合体として合成、使用することも好ましく行うことが出来る。こうした場合に共重合体中に組み込むことが出来るモノマーとして、スチレン、4-メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-カルボキシスチレン、4-アミノスチレン、クロロメチルスチレン、4-メトキシスチレン等のスチレン誘導

体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸アリールエステル或いはアルキルアリールエステル類、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メトキシエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸ポリプロピレングリコールモノエステル等のアルキレンオキシ基を有するメタクリル酸エステル類、メタクリル酸2-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸2-ジエチルアミノエチル等のアミノ基含有メタクリル酸エステル類、或いはアクリル酸エステルとしてこれら対応するメタクリル酸エステルと同様の例、或いは、リン酸基を有するモノマーとしてビニルホスホン酸等、或いは、アリルアミン、ジアリルアミン等のアミノ基含有モノマー類、或いは、ビニルスルホン酸およびその塩、アリルスルホン酸およびその塩、メタリルスルホン酸およびその塩、スチレンスルホン酸およびその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩等

のスルホン酸基を有するモノマー類、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等の含窒素複素環を有するモノマー類、或いは4級アンモニウム塩基を有するモノマーとして4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる4級化物、N-ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる4級化物、4-ビニルベンジルピリジニウムクロライド等、或いはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、またアクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシエチルアクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド誘導体、さらにはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、またメチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、その他、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール、ビニルトリメトキシシラン、グリシジルメタクリレート等各種モノマーを適宜共重合モノマーとして使用する。

【0025】上記のような共重合体を使用する場合、共重合体組成中に於ける化1あるいは化5で示される官能基を有する繰り返し単位の割合として好ましい範囲が存在し、トータル組成100重量%中に於いて該繰り返し単位の割合は20重量%以上であることが好ましく、これ以下の割合ではその導入の効果が認められない場合がある。更に好ましくは40重量%以上の割合で該繰り返し単位をポリマー中に含む場合であって、この場合には高感度な架橋系を与えるため好ましい。

【0026】化1および化5で示される官能基を繰り返し単位中に含むポリマーは、特に4級塩構造を繰り返し単位中に含む場合に於いて水溶性である場合があり、後述するパターン形成において水で現像することも可能となる。化1で示す官能基を繰り返し単位中に含む場合に於いては、主鎖とこの官能基を連結する基において4級塩構造を有する場合（例えば化2中P-6、化4中P-23および-24等）にはこうした置換基を有するホモポリマーであっても良いが、こうした場合以外では、共重合体として、4級塩構造を有するモノマーとの共重合体を用いることが好ましい。こうした目的で使用される共重合モノマーとして4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる4級化物、N-ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる4級化物、4-ビニルベンジルピリジニウムクロライド等が好ましく使用される。さらに化5で示される官能基を繰り返し単位中に含む場合に於いては、ホモポリマーであっても上記のような共重合体であっても良い。

【0027】或いは、共重合体としてカルボキシル基を導入した場合に於いては、アルカリ水溶液で現像することも可能となる。何れの場合に於いても化1あるいは化4で示される官能基を有する繰り返し単位の割合は20重量%以上であることが好ましく、これら以外の繰り返し単位の導入は目的に応じて自由に選択することが出来る。

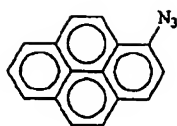
【0028】本発明に係わる、アジド化合物について説明する。用いることの出来るアジド化合物としては分子内に少なくとも1個のアジド基を有する化合物であり、更に好ましくは分子内に少なくとも2個以上のアジド基を有する低分子化合物あるいは高分子化合物を用いることが出来る。好ましいアジド化合物の例を下記に示すがこれらに限定されるものではない。

【0029】

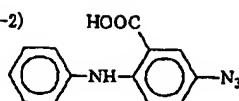
【化7】

13

(AD-1)

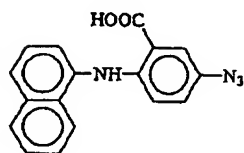


(AD-2)

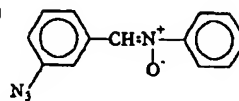


14

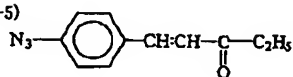
(AD-3)



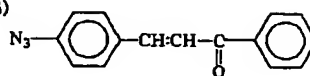
(AD-4)



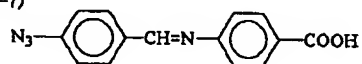
(AD-5)



(AD-6)

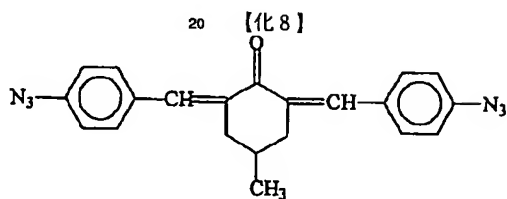


(AD-7)

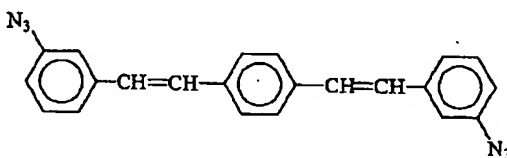


【0030】

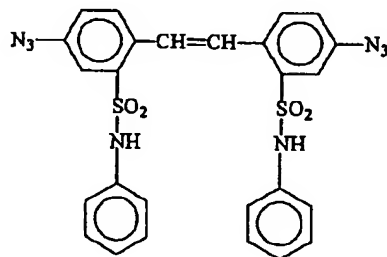
(AD-8)



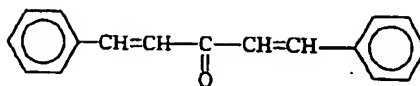
(AD-9)



(AD-10)



(AD-11)



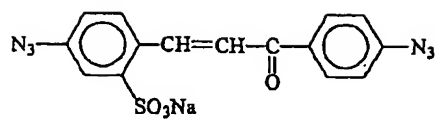
【0031】

【化9】

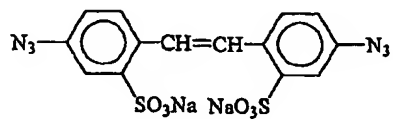
15

16

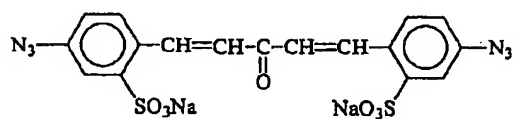
(AD-12)



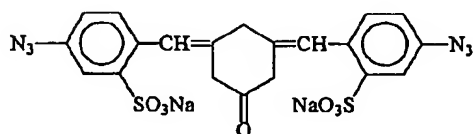
(AD-13)



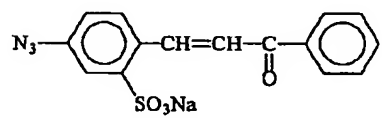
(AD-14)



(AD-15)



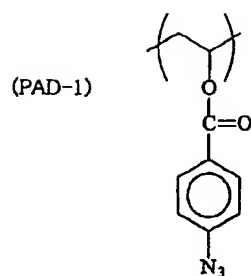
(AD-16)



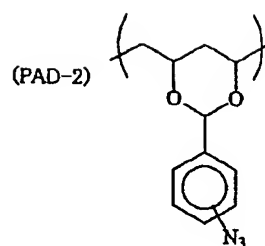
【0032】

【化10】

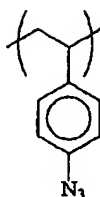
17



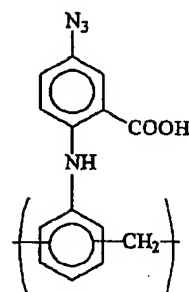
18



(PAD-3)



(PAD-4)



【0033】上記のようなアジド化合物と上述した該ポリマーとの量的な割合については好ましい範囲が存在し、該ポリマー100重量部に対してアジド化合物は0.1～30重量部の範囲で使用されることが好ましく、更には1～20重量部の範囲で使用することが特に好ましい。

【0034】化1および化5で示される官能基を繰り返し単位中に含むポリマーは、特に4級塩構造を繰り返し単位中に含む場合に於いて水溶性である場合があり、後述するパターン形成において水で現像することも可能であるが、この場合に於いては使用するアジド化合物として化9に示されるような水溶性アジド化合物を用いることが極めて好ましく行われる。

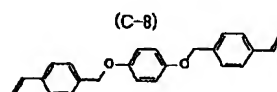
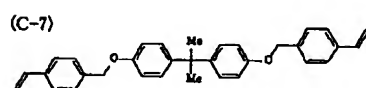
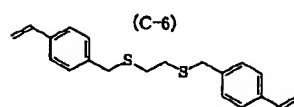
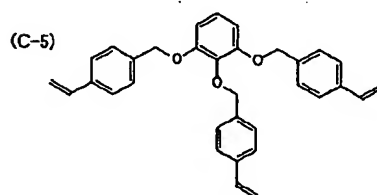
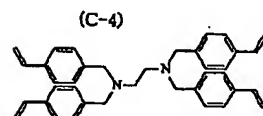
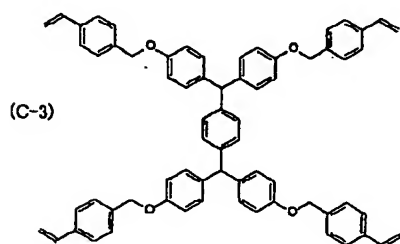
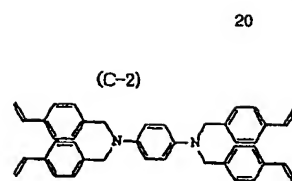
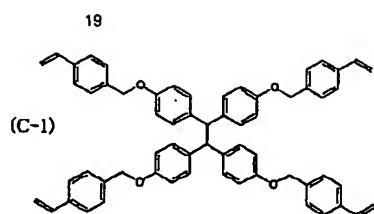
【0035】本発明に係わる感光性組成物において、そ

の硬化感度を一層高める目的で、公知の多官能性アクリレート化合物を併せて含むことも好ましいが、特に好ましい様態は、該組成物中に更に分子内にスチレン性二重結合を2個以上有する化合物あるいは分子内にビニルピリジウム基を2個以上有する化合物を併せて含む場合に於いて特に高感度な系を与えることから極めて好ましく行われる。

【0036】分子内にスチレン性二重結合を2個以上有する低分子化合物とは具体的には先に示した化1で表される官能基を分子内に2個以上含む分子量が数千以下の化合物であり、好ましい例としては下記化11および12で示されるような化合物を挙げることが出来る。

【0037】

【化11】

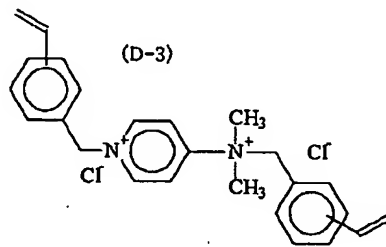
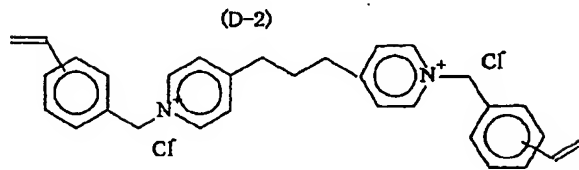
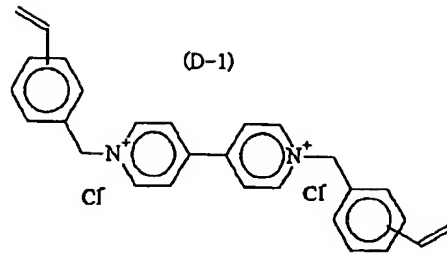


【0038】

【化12】

21

22

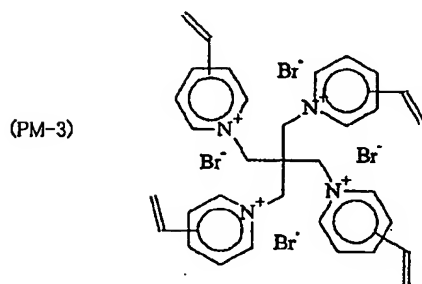
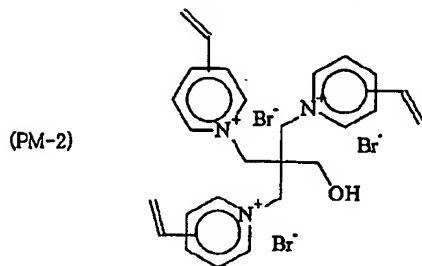
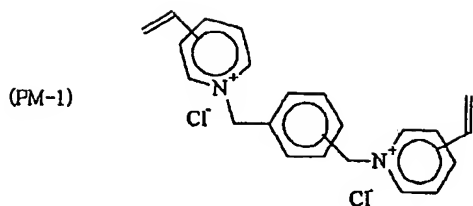


【0039】分子内にビニルピリジウム基を2個以上有する低分子化合物とは具体的には先に示した化4で表される官能基を分子内に2個以上含む分子量が数千以下の化合物であり、好ましい例としては下記化13で示されるような化合物を挙げることが出来る。

【0040】

【化13】

23



【0041】上記のような化合物と上述した該ポリマーとの量的な割合については好ましい範囲が存在し、該ポリマー100重量部に対して該化合物は100重量部以下の割合で使用されることが好ましく、更には60重量部以下の割合で使用することが特に好ましい。用いる量の下限については特に定められないが、5重量部以下の割合では添加したことによる効果が認められない場合がある。

【0042】以上示してきたような構成により、光照射部に於いて感光体中の溶存酸素の影響を受けることなく架橋反応が速やかに進行し、照射後にポストキュアなどの後処理を何ら施すことなく十分に硬化した樹脂構造を与えることが出来る。

【0043】本発明に係わる感光性組成物中に適当な増感剤を添加することで、感度を飛躍的に増加することが可能である。こうした増感剤としてはミヒラーケトンなどの芳香族ケトン化合物、ニトロビレン、2-ニトロフルオレンなどの芳香族ニトロ化合物、ピレン-1, 6-キノン、1, 2-ベンゾアントラキノンなどのキノン化合物、ピリリウム塩化合物、チアピリリウム塩化合物、キサテン系色素等の公知のものが好ましく使用される。

【0044】本発明に係わる感光性組成物中には、暗所での反応を防止するために重合禁止剤や酸化防止剤、そ

24

他の安定化剤を添加することが好ましく行われる。重合禁止剤としては、ハイドロキノン類、カテコール類、ナフトール類、クレゾール類等の各種フェノール性水酸基を有する化合物やキノン類化合物、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル類、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン塩類等が好ましく使用される。この場合の重合禁止剤の添加量としては、該重合体100重量部に対して0.1重量部から10重量部の範囲で使用することが好ましい。

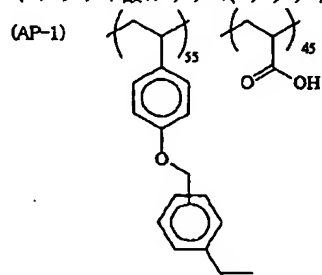
【0045】その他の添加剤として、本発明に係わる感光性組成物中には、液物性、硬化反応性、硬化物の物理的性質（力学的、光学的等）を改善する目的で種々の添加剤が含有されていても良い。液物性を改善する目的で、水、アルコール類、ケトン類、炭化水素溶媒、芳香族溶媒、エーテル類、アミン類、アミド類等の種々の化合物を添加することが好ましく行われる。更にはアクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂等の種々の疎水性樹脂や、或いはポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体等の親水性樹脂を添加して使用することも可能である。

【0046】硬化物の着色を目的として、カーボンブラック、フタロシアニン系顔料、酸化チタン、群青、亜鉛華、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、アルミナ白等の種々の顔料や公知の各種染料を含むことも好ましく行われる。

【0047】本発明に係わる感光性組成物を使用したパターン形成方法について述べる。感光性組成物を任意の基板上に層として形成するためには、該樹脂組成物を溶解する溶剤として水、アルコール類、ケトン類、炭化水素溶媒、芳香族溶媒、エーテル類、アミン類、アミド類等の種々の溶剤に適当な濃度で溶解し、スピコート、バーコート、スプレーコート、ロールコートなどの公知の任意の方法で基板上に塗布乾燥することが好ましく行われる。乾燥温度としては室温から百数十℃の間の条件で乾燥を行うことが出来る。或いは反応性希釈剤として各種アクリレートモノマーを添加し、揮発性有機溶剤を使用しないで塗布を行うことも可能である。基板としてはフィルム、プラスチック、金属および金属張り合わせフィルム、シリコンウェハー、クロム蒸着板、銅張り積層板その他用途に応じて種々の基板が使用される。特に平版印刷版材料として使用する場合には、陽極酸化層を設けたアルミニウム板が好ましく使用される。

【0048】上記のように作成されたレジスト層に可視光線、紫外線、遠紫外線等の光をパターン状に照射することで、照射部において選択的にレジスト層の架橋が行われる。未照射部のレジスト層はポリマーを溶解する溶剤あるいは水、アルカリ性水溶液を使用することで基板から完全に除去することが行われる。水を現像液として

使用する場合には、必要に応じて界面活性剤やアルコール等を数%もしくはこれ以下の割合で添加して使用することも好ましく行われる。アルカリ性水溶液を使用する場合に於いては、使用されるアルカリとしてはテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等の有機アミン類や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、メタケイ

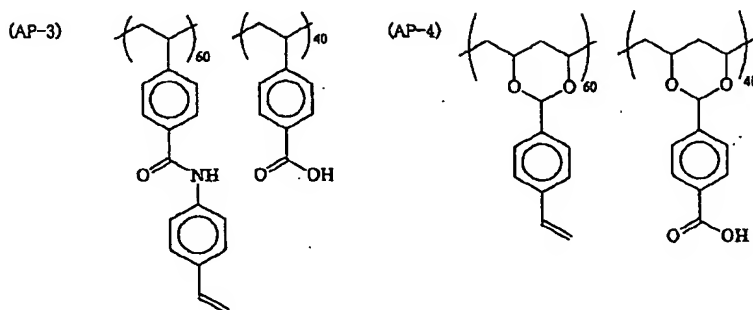
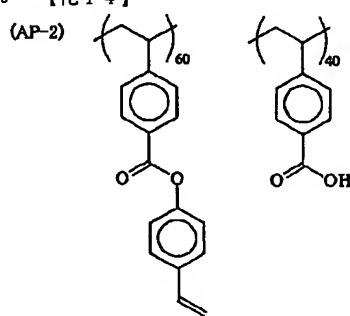


酸ナトリウムなどの無機アルカリが好ましく使用される。この場合に於いても必要に応じて界面活性剤やアルコール等を数%もしくはこれ以下の割合で添加して使用することも好ましく行われる。

【0049】アルカリ性水溶液により現像が可能である本発明に係わる好ましいポリマーの例を下記化14に例示するがこれらの例に限定されるものではない。尚、式中の数字は重量%を表す。

【0050】

【化14】

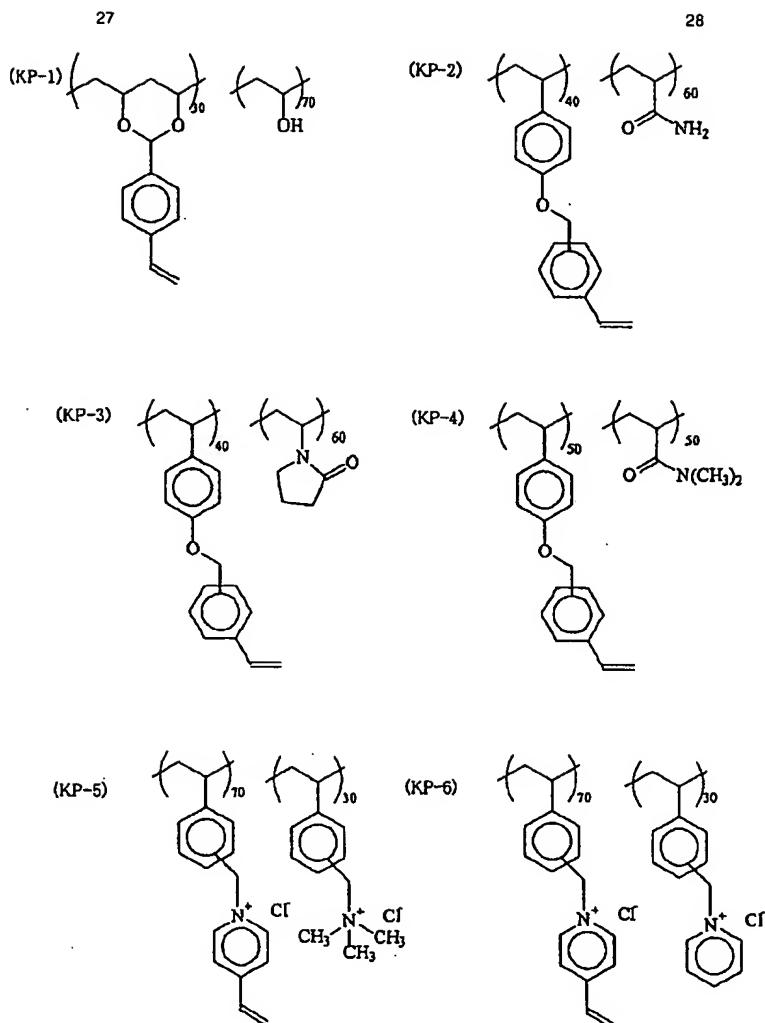


【0051】水により現像が可能である本発明に係わる好ましいポリマーの例を下記化15および前記化6に例示するがこれらの例に限定されるものではない。尚、式

中の数字は重量%を表す。

【0052】

【化15】



【0053】本発明に係わる感光性組成物は特に水もしくはアルカリ性水溶液を使用してパターン形成を行った場合に、像の膨潤が無く、高い解像度のパターンが得られることから好ましく使用することが出来る。さらに形成されたパターンの耐薬品性（酸、アルカリ、溶剤）が高く、耐熱性にも優れるという利点を有する。

【0054】本発明により得られる感光性組成物をアルミニウム板上に塗布して感光性平版印刷版として利用する場合に於いては、露光部において架橋が進行し、現像後にアルミニウム板上に架橋したポリマー皮膜が形成される。本発明の構成により得られる架橋皮膜は側鎖にスチレン性二重結合あるいはビニルピリジニウム基を有するポリマーが架橋して形成されるため、皮膜のTgが高く、また耐溶剤性に優れる強靱な皮膜を与えることから、多数枚の印刷に於いても画像部の劣化が極めて少ないという特徴を有する。また、特に水現像可能である感光性平版印刷版材料を与える点でも特徴的である。

【0055】前記水現像が可能である感光性組成物を用いて感光性平版印刷版材料を構成するためには、該感光

性組成物中に親油性化合物を導入することも好ましく行われ、こうした目的で、ワックスエマルジョン、ポリエチレン分散物、高級脂肪酸およびその塩、長鎖アルキル基置換ポリエチレングリコール等のような長鎖アルキル基を有する化合物を併せて用いることも好ましく行われる。

【0056】（合成例1）化2中P-1の合成例
市販のポリ（p-ヒドロキシスチレン）（丸善石油化学製マルカリンカー S-1P 重量平均分子量2100）を120g秤取り、ジメチルホルムアミド（DMF）400mlに溶解した。これにテトラブチルアンモニウムヒドロキシドの40%メタノール溶液650gを加え、さらにクロロメチルスチレンを160g添加して、窒素雰囲気下70℃で2時間加熱撹拌した。その後、反応系を室温まで冷却し、均一な溶液を3リッターのメタノール中に注ぎ、析出したポリマーをデカンテーションにより分離した。メタノールにより十分に洗浄した後、真空乾燥機中で室温で一昼夜乾燥を行い、重合禁止剤としてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン

アルミニウム塩（和光純薬工業製 Q-1301）を 0.2 g 加え、さらにジオキサンを加えて固形分濃度 20% の溶液とした。尚、得られたポリマーの構造はプロトン NMR および FT-IR から確認し、ほぼ完全にフェノール性水酸基がクロロメチルスチレンにより結合していることを確認した。

【0057】（合成例 2）化 3 中 P-15 の合成例
上記合成例 1 においてポリ（p-ヒドロキシスチレン）の代わりにクレゾールホルムアルデヒド樹脂を使用した以外は全く同様にして反応を行い、P-15 で示されるポリマーを合成した。

【0058】（合成例 3）化 11 中 C-1 の合成例
1, 1, 2, 2-テトラキス（4-）ヒドロキシフェニル）エタン 100 g を DMF 500 ml および p-クロロメチルスチレン（セイミケミカル製 CMS-14）160 g に加熱しながら溶解し、重合禁止剤として Q-1301 を 0.5 g 加え、さらに 40% テトラブチルアンモニウムヒドロキシドのメタノール溶液を 650 g 加えて内温 70℃ で 2 時間加熱撹拌を行った。析出した結晶を減圧下吸引濾過し、メタノールで十分に洗浄後、エーテル置換し、風乾した。収量 180 g で目的とする C-1 で示される化合物を得た。

【0059】その他のポリマーおよび化合物の合成については同様な方法或いは周知の方法で容易に合成することが可能である。

【0060】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明の効果を更に説明する。

（実施例 1）プリント配線板への適用を想定した実験を行った。即ち、合成例 1 で得られた化 2 中 P-1 で示されるポリマーを固形分で 1 g となるよう秤量し、これにアジド化合物として化 8 中 AD-8 で示される化合物を 0.1 g 加え、追加溶剤として 1, 3-ジオキソランを 15 g 加え、感光性硬化性樹脂組成物溶液を調製した。この液を、50 ミクロン厚みのポリイミドフィルム上に 18 ミクロンの銅を積層した銅箔ポリイミドフィルム上にドクターバーを使用して乾燥膜厚 2 ミクロンになるように塗布乾燥して試料を作成した。得られた試料を高圧水銀ランプを利用した露光系を使用し、膜面での露光量が 3.5 mW/cm² の条件でステップウェッジおよび解像度パターンを形成したフィルムを通して 2 秒間露光を行った。露光後、アセトン中に試料を浸漬し、未照射部を完全に溶解除去したところ、ステップウェッジで 4 段まで露光部分が残膜した。解像度パターンでは 20 ミクロンピッチのラインアンドスペースのパターンが明瞭に形成されていた。これをさらに塩化第二鉄水溶液に浸漬し、紫外線未照射部において露出している銅部分を完全にエッチング除去した。ついで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 5% および DMF 10% を含む水溶液を使用して銅箔上に存在する樹脂皮膜を除去し

た。その結果、ポリイミドフィルム上に明瞭に銅薄膜からなる解像度パターンおよびウェッジパターンが形成され、解像度は 20 ミクロンピッチのラインアンドスペースのパターンがそのまま鮮鋭に形成され、またウェッジパターンも 4 段まで形成されていた。

【0061】（実施例 2）実施例 1 と同様にしてプリント配線板への適用を想定した実験を行った。使用したポリマーは化 14 中 AP-3（ポリカルボキシスチレンを塩化チオニルで部分的に酸クロライドに変換し、p-アミノスチレンを加えて合成した）で示されるポリマーを使用した。また、実施例 1 で使用したアジド化合物を同量使用し、全く同様にして銅箔ポリイミドフィルムを使用して実験を行い、現像液としてアセトンに代えて 2% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を使用して未照射部の除去を行った後、塩化第二鉄水溶液を使用してエッチングを行った結果、同様に良好な結果を得た。

【0062】（実施例 3）上記実施例で使用する塗液にさらに化 11 中 C-4 で示した化合物を加えた以外は全く同様にして上記実施例 2 を繰り返したところ、ウェッジにおいて 1 段感度が向上した以外は全く同様に良好な結果を得た。

【0063】（実施例 4）ブラックマトリックスパターンの形成用途を想定した実験を行った。即ち、洗浄したガラス基板上に、化 15 中 KP-5 で示したポリマーを 1 g、アジド化合物として化 9 中 AD-13 で示す化合物を 0.1 g、カーボンブラック 10% 水分散液を 2 g、シランカップリング剤（信越化学製 KBM-603）を 0.2 g とり全体を 10% 水溶液となるよう水に溶解した塗液を塗布乾燥し、乾燥膜厚 2 ミクロンの感光層を形成した。得られた試料を高圧水銀ランプを利用した露光系を使用し、膜面での露光量が 3.5 mW/cm² の条件でステップウェッジおよび解像度パターンを形成したフィルムを通して 2 秒間露光を行った。露光後、水中に試料を浸漬し、未照射部を完全に溶解除去したところ、ステップウェッジで 4 段まで露光部分が残膜した。解像度パターンでは 20 ミクロンピッチのラインアンドスペースのパターンが明瞭に形成されていた。

【0064】（実施例 5）上記実施例 4 において、ポリマーとして化 6 中 PP-1 で示したポリマーを用いた以外は全く同様にして実施例 4 を繰り返したところ、同様に良好な結果が得られた。

【0065】（実施例 6）実施例 5 において更に化 13 中 PM-2 で示す化合物を 0.3 g 加えて同様に実験を行い、良好な結果を得た。

【0066】（実施例 7）感光性平版印刷版としての実験を行った。厚みが 0.24 mm である砂目立て処理を行った陽極酸化アルミニウム板を使用して、この上に下記の処方 で示される感光性塗工液を乾燥膜厚が 2.0 ミクロンになるよう塗布を行い、75℃ の乾燥器内にて 5

分間乾燥を行った。

<感光性塗工液>

| | |
|------------------------------|-------|
| ポリマー (AP-3) | 12重量部 |
| 本発明のモノマー (C-1) | 3重量部 |
| アジド化合物 (AD-8) | 1重量部 |
| 増感剤 (トリフェニルピリリウムテトラフルオロボレート) | |

| | |
|---------------------|--------|
| | 0.3重量部 |
| 10%フタロシアニン分散液 (着色剤) | 0.6重量部 |
| ジオキサン | 70重量部 |
| シクロヘキサノン | 20重量部 |

【0067】上記のようにして作成した感光性平版印刷版材料を用い、PS版用密着露光機を使用してフィルム原稿を透過して露光を行った。露光条件として、露光エネルギーとして $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ になるように露光を行った。露光後のプレートはPS版用自動現像装置PD-912-M (大日本スクリーン製造 (株) 製) を使用し、現像液としてケイ酸カリウムを1重量%および水酸化カリウム2重量%、ノニオン性界面活性剤0.1重量%を含有するアルカリ性現像液を用いて現像を行った。プレート上の画像は20ミクロン細線が明瞭に再現されており、走査型電子顕微鏡観察においても画線のエッジ部分が切り立った形で先鋭な画線プロファイルを示していた。このものを通常のオフセット印刷を行うため、印刷機はRyobee 560を使用し、印刷インキは大日本インキ (株) 製Fグロス墨Bを使用し、湿し水は市販の湿し水を希釈して使用した。印刷評価項目として刷り始めからの紙へ転写するインキ濃度が十分でかつ安定化するまでの刷り枚数を以てインキ乗りとし、この枚数が少ないほど良好と評価した。また耐刷性についてはテスト

画像中の微小網点および細線が欠落し始めるまでの刷り枚数を以て評価を行った。また、地汚れの有無は印刷物上の地汚れの有無を以て目視判定を行った。インキ乗りはいずれも5枚以下で良好であり、耐刷性に関しては20万枚の印刷においても良好な印刷物が得られた。また、地汚れの発生もなく良好な結果が得られた。更に、本実施例において作成した感光性平版印刷版材料を50℃で相対湿度80%の雰囲気下で1ヶ月保存した後、全く同様にして露光および現像を行ったところ感度変化および現像性変化は認められず、保存前の状態と同一であった。印刷試験を保存後の試料についても同様に実施したところ同様に良好な結果が得られた。

【0068】

【発明の効果】解像度、感度、基体への密着性、感光体としての感度の経時安定性、現像性およびその経時安定性に優れたネガ型の感光性組成物が得られる。さらに、これを利用した感度、印刷性、解像度に優れた感光性平版印刷版が得られる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.